

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PISA

Facoltà di scienze Matematiche, Fisiche e Naturali



TESI DI LAUREA TRIENNALE IN CHIMICA

CLASSE: 21 (Scienze e Tecnologie Chimiche)

Elaborato del Tirocinio

Reattività di TiF_4 con potenziali leganti bidentati all'ossigeno

Relatori:
Prof. G. Pampaloni
Dott. F. Marchetti

Controrelatrice:
Dott.ssa Erika Ribechini

Candidato: Lorenzo Biancalana

Anno Accademico 2010-2011

INDICE

LISTA DELLE ABBREVIAZIONI	1
1. INTRODUZIONE E SCOPO DELLA TESI	2
1.1. TiF_4 : struttura, reattività e confronto con altri alogenuri di titanio	2
1.2. 1,1-dialcossialcani e altri leganti all'ossigeno: reattività nota con alogenuri di metalli di transizione d in alto stato di ossidazione	4
1.3. Scopo della Tesi	5
2. RISULTATI E DISCUSSIONE	6
2.1. Reattività di TiF_4	6
2.2. Reattività di $\text{TiF}_4(\text{NCMe})_2$	13
3. CONCLUSIONI	14
4. PARTE SPERIMENTALE	15
4.1. Reazioni in tubo NMR	15
4.2. Reazioni in provettone codato	22
5. BIBLIOGRAFIA	25

LISTA DELLE ABBREVIAZIONI

Me = metile ($-\text{CH}_3$)

Et = etile ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$)

Ph = fenile ($-\text{C}_6\text{H}_5$)

thf = tetraidrofurano

dmsO = dimetilsolfossido

dme = 1,2-dimetossietano

d = giorni (days)

h = ore (hours)

RT = temperatura ambiente (Room Temperature)

DN = Donor Number, è una misura qualitativa della basicità di Lewis. È definito come il valore negativo dell'entalpia di formazione, espressa in kcal/mol, dell'addotto 1:1 tra una base di Lewis e un acido di Lewis di riferimento, SbCl_5 , in soluzione diluita di 1,2-dicloroetano, al quale è stato assegnato $\text{DN} = 0$.

MX_n = alogenuri dei metalli dei gruppi 4-6 in alto stato di ossidazione (dove necessario sono specificati M, X e n).

1. INTRODUZIONE E SCOPO DELLA TESI

1.1. TiF_4 : struttura, reattività e confronto con altri alogenuri di titanio

Il tetrafluoruro di titanio, TiF_4 (**1**), è un solido incolore la cui chimica è stata significativamente meno sviluppata rispetto a quella di TiCl_4 ;^{1,2} quest'ultimo ed i suoi derivati hanno trovato, tra l'altro, numerosissime e importanti applicazioni come precursori catalitici.^{3,4,5,6,7}

La causa dello scarso sviluppo della chimica di **1** è da attribuire probabilmente alla sua particolare inerzia, riconducibile a due fattori:

1) La struttura polimerica adottata da **1** allo stato solido, basata su unità triangolari Ti_3F_{15} , in cui ogni centro metallico è coordinato da sei atomi di fluoro; le unità sono disposte in colonne e collegate attraverso la condivisione dei vertici in *trans* degli ottaedri $[\text{TiF}_6]$.⁸ (v. Figura 1)

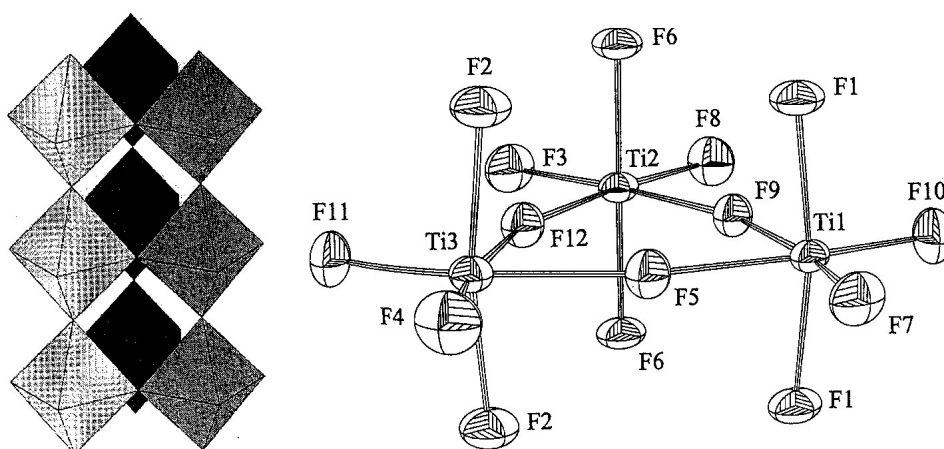


Figura 1

La struttura di **1** non trova corrispondenza negli alogenuri omologhi più pesanti TiX_4 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), che sono molecole discrete in cui il metallo presenta numero di coordinazione pari a 4 ed aventi geometria tetraedrica.

2) L'energia del legame Ti-F ($D_0 = 584,5 \text{ kJ/mol}$),⁹ notevolmente maggiore di quella degli alogenuri più pesanti: Ti-Cl ($429,3 \text{ kJ/mol}$), Ti-Br ($366,9 \text{ kJ/mol}$), Ti-I ($296,2 \text{ kJ/mol}$)

Una prima conseguenza delle differenze tra TiF_4 e gli altri tetraalogenuri di titanio è che questi ultimi sono solubili in solventi non coordinanti o debolmente coordinanti (es. CH_2Cl_2 , CHCl_3 , SO_2), mentre TiF_4 è solubile soltanto in solventi polari, in grado di rompere i legami Ti-F e formare composti di addizione di formula generale TiF_4L_n . Solventi clorurati come CH_2Cl_2 o CHCl_3 , in cui TiF_4 ha una solubilità molto bassa (e quindi probabilmente non forma addotti), possono quindi essere utilizzati per studiare l'interazione di TiF_4 con donatori più forti.

I composti TiX_4 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) sono acidi di Lewis con una notevole affinità per leganti *O*-donatori; tale affinità si manifesta, tra l'altro, attraverso la loro tendenza a produrre TiO_2 e HX per esposizione anche a

tracce di acqua:



Ciononostante, TiF_4 è relativamente inerte nei confronti della reazione di idrolisi,¹⁰ a causa della sua struttura polimerica e dei forti legami Ti–F.

La reattività di TiF_4 con un buon numero di basi di Lewis è stata descritta in letteratura: TiF_4 è soggetto a lenta addizione di potenziali leganti *hard*,¹¹ all'ossigeno o all'azoto, mentre è pressoché inerte nei confronti di composti *soft*, quali arilfosfine, arsine e tioeteri.¹²²

Le reazioni di TiF_4 con molecole con un buon carattere basico (indicato da un valore elevato di DN) conducono prevalentemente alla formazione di addotti mononucleari di formula TiF_4L_2 e coordinazione ottaedrica.^{13,14} Alcuni esempi sono rappresentati da $\text{TiF}_4(\text{ROH})_2$ [$\text{R} = \text{Et}$ ^{15,16} ($\text{DN}_{\text{EtOH}} = 19,1$ kcal/mol), Me ¹⁶ ($\text{DN}_{\text{MeOH}} = 20,0$ kcal/mol), ^iPr ¹⁶ ($\text{DN}_{^i\text{PrOH}} = 23,5$ kcal/mol)], $\text{TiF}_4(\text{thf})_2$ ¹² ($\text{DN}_{\text{thf}} = 23$ kcal/mol), $[\text{TiF}_4(\text{Ph}_3\text{PO})_2]$ ¹⁷ ($\text{DN}_{\text{Ph}_3\text{PO}} = 27$ kcal/mol), e $\text{TiF}_4(\text{dmsO})_2$ ¹⁸ ($\text{DN}_{\text{dmsO}} = 29,8$ kcal/mol).

Questi complessi si trovano in soluzione prevalentemente nella forma *cis*, mentre soltanto in casi particolari, ad esempio con molecole L molto ingombranti, si osserva lo spostamento dell'equilibrio di isomerizzazione verso la forma *trans*.¹⁹ L'effetto *trans*⁹ gioca probabilmente un ruolo determinante ai fini della prevalente

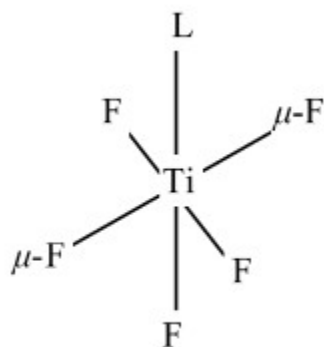


Figura 2

formazione della specie *cis*. Infatti, orbitali p pieni dei leganti fluoruro sono coinvolti in un legame π di retrodonazione $\text{L} \rightarrow \text{M}$ con gli orbitali t_{2g} vuoti del centro metallico; affinché tale interazione sia ottimale, è conveniente che i leganti L (in genere, peggiori donatori π rispetto a F^-) si posizionino entrambi in *trans* rispetto ad un legante fluoruro.

Le reazioni di **1** con una serie di specie monodentate L caratterizzate da basicità scarsa possono generare complessi polimerici con fluoruri a ponte, aventi formula minima TiF_4L .²⁰ (v. Figura 2)

In alcuni casi, è stata osservata la formazione di miscele di complessi del tipo TiF_4L_2 e TiF_4L , per reazione di **1** con leganti N- o O-donatori deboli, quali MeCN ^{21,17} ($\text{DN}_{\text{MeCN}} = 14,1$ kcal/mol), PhCN ²¹ ($\text{DN}_{\text{PhCN}} = 11,9$ kcal/mol), SO_2 ²¹ ($\text{DN}_{\text{SO}_2} = 7 \pm 2$ kcal/mol), ma anche medio-forti quali Et_2O ($\text{DN}_{\text{Et}_2\text{O}} = 19$ kcal/mol), Me_2O ²² ($\text{DN}_{\text{Me}_2\text{O}} = 17,3$ kcal/mol) e $(\text{MeO})_3\text{PO}$ ²³ ($\text{DN}_{(\text{MeO})_3\text{PO}} = 23$ kcal/mol). In generale, la quantità relativa di TiF_4L rispetto a TiF_4L_2 aumenta al diminuire del rapporto L/Ti e al diminuire di DN del legante L.²¹ Questa osservazione è coerente con il fatto che la formazione di TiF_4L_2 richiede la rottura di due legami Ti–F, molto forti, per mole di titanio, cosicché i nuovi legami Ti–L devono compensare la perdita di energia. In caso contrario, la struttura polimerica rimane termodinamicamente favorita rispetto alla formazione del derivato

mononucleare. Sulla base di queste considerazioni, si spiega la bassa solubilità di TiF_4 in solventi debolmente coordinanti (v. sopra).

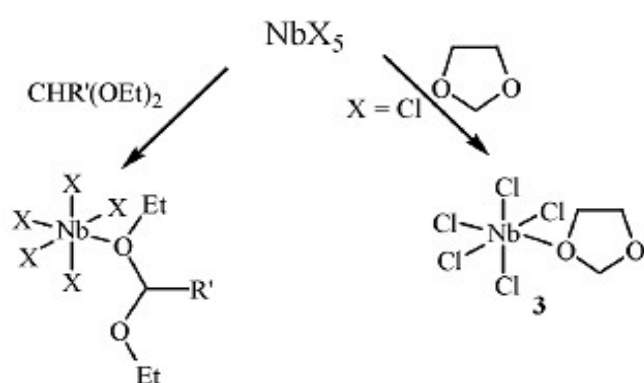
È interessante notare che gli alogenuri TiX_4 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) reagiscono con specie organiche dando luogo generalmente alla formazione di complessi ottaedrici TiX_4L_2 ¹¹: sono state riportate, ad esempio, specie di formula $[\text{TiCl}_4\text{L}]_n$, ma in cui L è un legante bidentato a ponte tra due atomi di titanio.²⁴

Il confronto di reattività tra TiF_4 e TiX_4 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) è complicato dal fatto che, soltanto per TiF_4 , la dissociazione dei leganti dall'addotto di coordinazione può portare alla irreversibile formazione e precipitazione del polimero $(\text{TiF}_4)_n$.¹²

1.2. 1,1-dialcossialcani ed altri leganti all'ossigeno: reattività nota con alogenuri di metalli di transizione d in alto stato di ossidazione

In sintesi organica, acetali e chetali (in generale: 1,1-dialcossialcani) sono spesso utilizzati per proteggere il gruppo carbonilico di aldeidi/chetoni dall'addizione di specie nucleofile. La reazione inversa, cioè il ripristino della funzionalità carbonilica, è nota essere catalizzata da acidi di Lewis.²⁵ Per esempio, è stato riportato che TiCl_4 è un catalizzatore efficace per la rigenerazione della funzionalità carbonilica a partire da una serie di acetali/chetali non ciclici.²⁶ Tuttavia le reazioni di 1,1-dialcossialcani con alogenuri di metalli di transizione in elevato stato di ossidazione che sono anche forti acidi di Lewis (es. MX_5 ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}; \text{X} = \text{Cl}, \text{F}$), MoCl_5 e WCl_6) possono procedere attraverso vie alternative, rispetto alla formazione del composto carbonilico.

In particolare, precedenti studi della chimica di questi sistemi con 1,1-dialcossialcani^{27,28} hanno messo in evidenza che, una volta che il composto organico si trova coordinato al centro metallico, la formazione del forte legame M–O favorisce la rottura dei legami covalenti presenti nel composto organico stesso. In altre parole, il sistema è in qualche modo attivato a subire reazioni di frammentazione e riarrangiamento, spesso



Schema 1

anche a temperatura ambiente. Questo è uno dei motivi che rende di norma difficile la caratterizzazione di addotti di coordinazione di 1,1-dialcossialcani con i metalli sopra citati, anche se sono state riportate eccezioni: complessi neutri ottaedrici di formula MX_5L si formano in abbondante resa per reazione tra NbX_5 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) e $\text{CHR}(\text{OEt})_2$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) o 1,3-diossolano (vedi Schema 1)

Le reazioni di frammentazione sopra citate sono caratterizzate da una bassa selettività e possono coinvolgere legami C–H o C–C, oltre che C–O. In alcuni casi, sono stati osservati interessanti accoppiamenti tra alcuni

frammenti prodotti nel corso della reazione; tali accoppiamenti avvengono attraverso la formazione di nuovi legami C–O o C–C.²⁷ Le reazioni sono fortemente determinate dalla natura dell'alogeno X, mentre il metallo (Nb o Ta), non sembra giocare un ruolo importante. Infatti:

- Gli schemi di frammentazione di tali composti organici in presenza di MF₅ (M = Nb, Ta), non includono la formazione di legami C–F, come conseguenza dell'elevata energia di dissociazione dei legami M–F. Al contrario, è stato visto che le reazioni di 1,1-dialcossialcani con MX₅ (M = Nb, Ta; X = Cl, Br)²⁷ e con TiCl₄,²⁹ MoCl₅ e WCl₆²⁸ possono portare ad alogenazione della parte organica.
- MF₅ (M = Nb, Ta) mostrano maggiore reattività rispetto agli omologhi cloruri e bromuri. Infatti, 1,1-dialcossialcani possono formare addotti stabili (cfr. Schema 1), per un tempo più o meno lungo, a temperatura ambiente e prima dell'idrolisi; al contrario, analoghi addotti contenenti MF₅ non sono stati isolati nelle stesse condizioni sperimentali, a causa della veloce frammentazione. L'elevata polarizzazione del legame M–F, rispetto a M–X (X = Cl, Br) è probabilmente la causa della maggiore reattività dei fluoruri.²⁷

L'attivazione della parte organica da parte di MX_n potrebbe essere favorita per via termica: il riscaldamento può fornire al sistema l'energia necessaria alla rottura dei legami covalenti C–Y (Y = O, C, H). Tuttavia, occorre considerare che, nel caso X = F, la elevata forza del legame Ti–F potrebbe inibire, anche ad alte temperature, le possibili vie di frammentazione del composto organico che procedono attraverso alogenazione della molecola organica, le quali rappresentano il principale schema di frammentazione quando X = Cl, Br, I. Ad esempio, è stato riportato che TiF₄(κ²-dme), ottenuto per reazione di TiF₄ con dme, non subisce alcuna variazione dopo essere stato riscaldato per due ore in CDCl₃ a 90 °C; al contrario, l'analogo trattamento termico di TiI₄(κ²-dme) determina la sua frammentazione e la formazione di composti contenenti iodio (MeI, CH₂ICH₂I).³⁰

D'altra parte, è stato visto che 1,1-dialcossialcani presentano una maggiore tendenza a reazioni di attivazione da parte di MX₅ (M = Nb, Ta, Mo; X = Cl),^{27,28} rispetto a quella mostrata da altri dieteri (per es.: 1,2-dialcossialcani) nelle analoghe condizioni sperimentali.

1.3. Scopo della Tesi

In questo lavoro di tesi, è stata studiata, mediante spettroscopia NMR e IR, la reattività di **1** con una serie di composti organici contenenti almeno una funzione all'ossigeno, vale a dire acetali e chetali [CH₂(OMe)₂, CH₂(OEt)₂, MeCH(OEt)₂, ClCH₂CH(OEt)₂, Me₂C(OMe)₂, CH(OMe)₃, 1,3-diossolano, 1,3-diossano, Ph-C≡CCH(OEt)₂], diazocomposti [N₂CHCO₂Et], alcool [HC≡CCH₂OH] ed epossidi [1,2-epossibutano]. Le reazioni di TiF₄ con i composti organici citati in precedenza sono state condotte, a temperatura ambiente, rispettivamente, in CDCl₃ all'interno di tubi NMR ed in CH₂Cl₂ all'interno di provettoni codati. Salvo diversa

specificazione, le reazioni sono state condotte utilizzando quantità equimolari di **1** e di reagente organico. La possibile attivazione del substrato organico è favorita dalla presenza di due funzioni eteree in posizione vicinale (v. sopra), e comporta la formazione di nuovi prodotti organici. L'eventuale presenza di una o più funzione all'ossigeno può permettere la coordinazione dei prodotti ai centri metallici; pertanto, con l'obiettivo di identificare e quantificare correttamente questi ultimi, le miscele di reazione sono state trattate con un largo eccesso di H₂O. Questo trattamento comporta la pressoché completa rimozione dei composti organici dalla coordinazione al metallo, ed è stato adottato con successo in studi analoghi.^{26,31}

Nei casi in cui è stata osservata una bassa velocità di reazione, per accelerare il processo, la miscela è stata riscaldata ad alta temperatura (80-90 °C).

Inoltre, sono state studiate le reazioni del derivato TiF₄(NCMe)₂²¹ (**2**) nei confronti di alcuni dei reagenti organici sopra citati, limitatamente ai casi in cui **1** ha mostrato maggiore inerzia. La strategia di utilizzare **2** come substrato di partenza per la formazione di derivati (per sostituzione di MeCN), non ottenibili direttamente da **1**, è stata recentemente riportata.¹²

Tutti i risultati presentati in questa tesi saranno messi in relazione a quanto riportato in precedenza per le analoghe reazioni coinvolgenti MF₅ (M = Nb, Ta)²⁷ e, in misura minore, TiCl₄.²⁹

2. RISULTATI E DISCUSSIONE

2.1. Reattività di TiF₄

Come già osservato per MF₅ (M = Nb, Ta), TiF₄ è in grado di attivare 1,1-dialcossialcani anche a temperatura ambiente, e talvolta è stato possibile determinare la natura dei prodotti di frammentazione. I composti di coordinazione ed i complessi polimerici presumibilmente ottenuti non sono stati identificati in quanto scarsamente solubili nel mezzo di reazione.

Alcune considerazioni sui risultati ottenuti confermano la particolare inerzia di TiF₄:

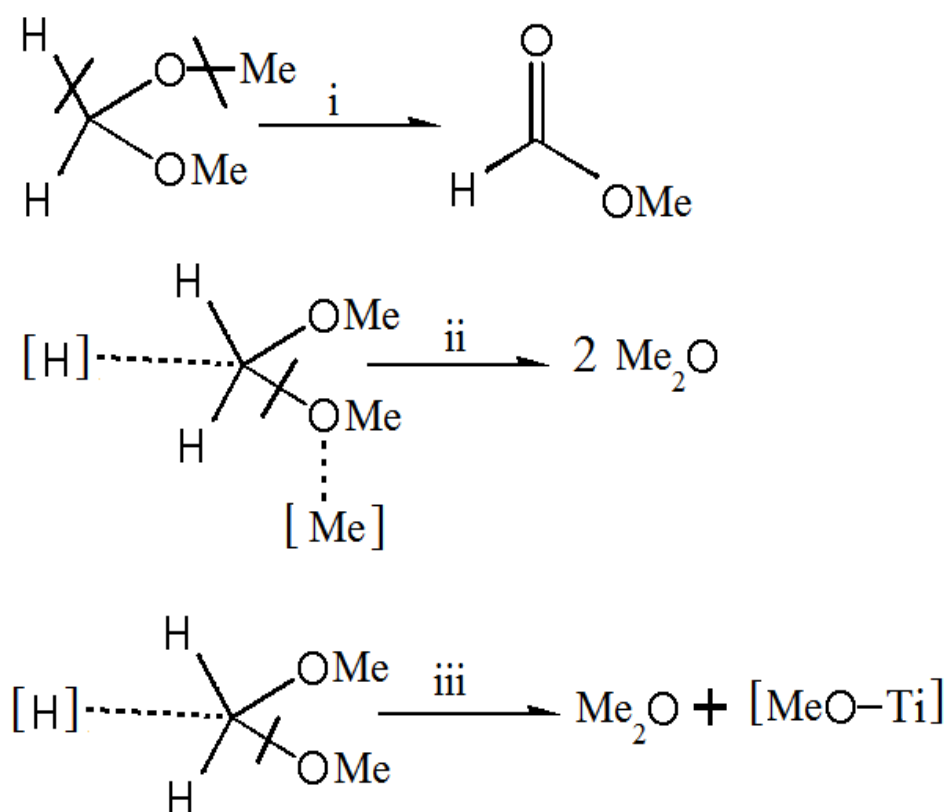
- I tempi di reazione sono generalmente lunghi: l'analisi NMR delle miscele di reazione dopo giorni ha mostrato la presenza di quantità più o meno significative di composto organico non reagito; soltanto in un paio di casi [MeCH(OEt)₂, Me₂C(OMe)₂] è stata osservata una reazione pressoché istantanea. E' da notare il fatto che le analoghe reazioni con MF₅ (M=Nb,Ta), nelle stesse condizioni sperimentali, avvengono quantitativamente e piuttosto velocemente.
- L'innalzamento di temperatura accelera in alcuni casi le reazioni di frammentazione, modificando le concentrazioni relative dei prodotti in miscela, tuttavia, substrati sostanzialmente inerti a temperatura ambiente non mostrano una significativa variazione di reattività ad alta temperatura.

Gli acetali/chetali sono soggetti a reazioni di attivazione non selettiva da parte di **1**, analogamente a quanto è

stato osservato in passato per MF_5 ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$)²⁷ e TiCl_4 .²⁹

A differenza di MF_5 ($\text{M}=\text{Nb},\text{Ta}$), che non riescono a favorire reazioni di frammentazione e si limitano alla formazione dell'addotto di coordinazione, TiF_4 è in grado di attivare $\text{CH}_2(\text{OMe})_2$, con formazione di HCO_2Me e Me_2O . Questi composti sono stati identificati in miscela con una quantità significativa di $\text{CH}_2(\text{OMe})_2$ non reagito; inoltre, dopo idrolisi è stato rilevato MeOH , la cui presenza è probabilmente dovuta alla rottura di un legame C–O con formazione di unità Ti–OMe, che liberano MeOH per idrolisi. La formazione di HCO_2Me implica la rottura di legami C–O e C–H mentre la formazione di Me_2O richiede la formazione di un legame C–H oppure C–O.

È possibile ipotizzare che i frammenti $[\text{H}]$ e $[\text{Me}]$, formalmente generati dalla reazione di formazione di HCO_2Me (vedi Schema 2, reazione i) interagiscano con un'altra molecola di acetale per formare 2 molecole di Me_2O (vedi Schema 2, reazione ii). In alternativa, potrebbe avvenire il trasferimento di $[\text{H}]$ a $\text{CH}_2(\text{OMe})_2$, con contemporanea rottura di un legame C–O (vedi Schema 2, reazione iii), per dare Me_2O e $[\text{Ti-OMe}]$.



Schema 2

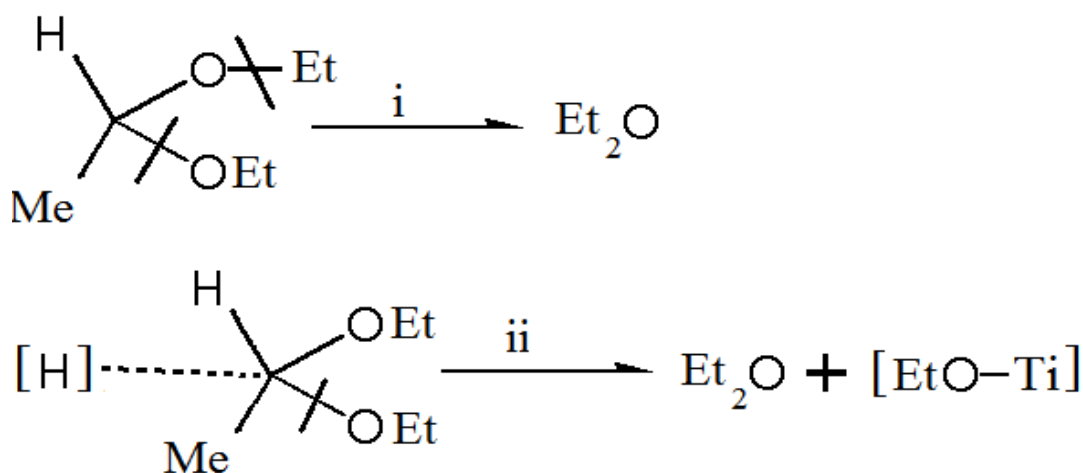
La via di reazione ii) (Schema 2), se realmente presente, dovrebbe essere prioritaria rispetto a iii), in accordo con la prevalenza di Me_2O rispetto a MeOH , rivelata dopo idrolisi.

La formazione di una funzione esterea a partire da un acetale è stata osservata anche nel caso della reazione di **1** con $\text{CH}_2(\text{OEt})_2$. Il prodotto HCO_2Et è stato rivelato, dopo idrolisi, in miscela con EtOH , in

rapporto molare 1:3. Lo spettro IR del solido rosa ottenuto per reazione di **1** con $\text{CH}_2(\text{OEt})_2$ mostra tre picchi intensi intorno a $1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$, attribuibili a vibrazioni di stiramento di legami singoli C–O, e una banda di media intensità nella regione carbonilica (1638 cm^{-1}). Questi dati sono in accordo con quanto osservato in fase liquida: la miscela solida contiene composti con unità eteree e, probabilmente, una quantità minoritaria dell'estere HCO_2Me coordinato a un centro metallico.

La formazione di funzioni esteree a partire da 1,1-dialcossialcani è stata riportata nel caso delle reazioni di TiCl_4 con 1,3-diossolani sostituiti²⁹ ed anche per azione di NbF_5 ²⁷ ma in concomitanza con la formazione, nel primo caso, di un doppio legame C=C, e, nel secondo caso, di un etere misto. Con TiF_4 invece non sono stati identificati né l'etere misto né Et_2O , al contrario di quanto ci si poteva aspettare per confronto con la reattività di $\text{CH}_2(\text{OMe})_2$ (v.sopra). Tutto ciò rappresenta una chiara indicazione di come una piccola differenza nella struttura del substrato sia sufficiente a determinare risultati significativamente diversi.

Come nel caso di NbF_5 , nella reazione di TiF_4 con $\text{MeCH}(\text{OEt})_2$, dopo idrolisi, sono stati identificati EtOH e Et_2O , in rapporto molare 4:1. In linea di principio, la formazione di Et_2O potrebbe derivare dalla rottura di uno o più legami C–O, accompagnati, rispettivamente, dalla formazione di un nuovo legame C–O (vedi Schema 3, reazione i), oppure dalla formazione di un nuovo legame C–H (vedi Schema 3, reazione ii): purtroppo non è stato possibile identificare gli altri prodotti necessari a giustificare questi schemi di frammentazione. Abbiamo comunque notato che, la quantità di EtOH in soluzione è molto aumentata rispetto a $\text{CH}_2(\text{OEt})_2$ ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH} = 3,33$ con $\text{CH}_2(\text{OEt})_2$ mentre $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOH} = 1$ con $\text{MeCH}(\text{OEt})_2$).



Schema 3

Il solido ottenuto per cristallizzazione dalla reazione di **1** con $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OEt})_2$, in un provettone codato, ha un aspetto microcristallino. Lo spettro IR del solido mostra chiaramente tre bande nella zona compresa tra 1000 e 1100 cm^{-1} , attribuibili presumibilmente a vibrazioni di *stretching* di legami singoli C–O.

La sostituzione di un atomo di idrogeno del gruppo metilico con un atomo di cloro, ossia passando da

CH₃CH(OEt)₂ a ClCH₂CH(OEt)₂, determina una sostanziale variazione di reattività: prima dell'idrolisi, l'unico prodotto di reazione identificato è ClCH₂CHO, suggerendo quindi che **1** si comporta da acido di Lewis classico nei confronti dell'acetale, generando il corrispondente composto carbonilico "deprotetto". A seguito di idrolisi della miscela Ti/L = 0,5, si libera una notevole quantità di ClCH₂CHO e una minima quantità del corrispondente estere, ClCH₂CH(OEt)₂. La formazione dell'aldeide ClCH₂CHO prima dell'idrolisi implica l'attivazione di due legami C–O e condurrebbe idealmente anche alla formazione di Et₂O o almeno di EtO⁻, che tuttavia non sono stati identificati, nemmeno a seguito di idrolisi.

È infine da notare il fatto che, modificando il rapporto molare dei reagenti Ti/ClCH₂CH(OEt) da 1 a 0,5, si osserva un cambio di colore della miscela da incolore/rosa a giallo-arancio. Inoltre, nella reazione in cui TiF₄/L = 1, il trattamento termico lascia invariato il rapporto molare acetale/aldeide, mentre nel caso in cui TiF₄/L = 0,5, il riscaldamento aumenta la quantità di reagente libero in soluzione.

Lo spettro NMR della miscela di reazione grezza di **1** con Me₂C(OMe)₂ non ha permesso di identificare alcun prodotto. Al contrario, dopo idrolisi, è stato identificato in soluzione MeOH, oltre a quantità minori di MeCO₂Me, Me₂O e Me₂CO. La reazione in questione è l'unica in cui il composto organico di partenza reagisce quantitativamente a RT e piuttosto velocemente con **1**: la soluzione si colora immediatamente di giallo a seguito dell'aggiunta di Me₂C(OMe)₂ e quest'ultimo non è presente nello spettro NMR a seguito di idrolisi.

E' interessante il confronto con ciò che accade nella reazione fra Me₂C(OMe)₂ e NbF₅: si ha formazione prevalente di ossido di mesitile (MeC=CHC(=O)Me), Me₂O e MeOH. L'ossido di mesitile è il prodotto risultante dalla condensazione aldolica tra due molecole di Me₂CO, generate nel corso della reazione. Nel caso di **1** invece, non sono stati riscontrati picchi attribuibili a tale derivato.

Tabella 1: Prodotti organici risultanti dalle reazioni di TiF₄ (**1**) con RR'C(OR'')₂, identificati via NMR dopo idrolisi, e quantità relative (standard interno: CH₂Cl₂).

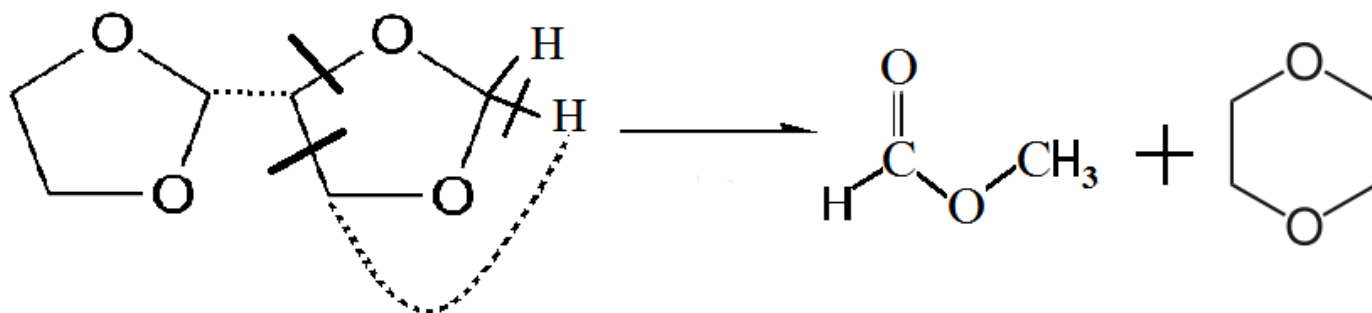
R	R'	R''	CH ₂ Cl ₂	RR'C(OR'') ₂	RR'CO	R''OH	R''OR''	RCO ₂ R''
H ^a	H	Et	10	5	-	3	-	1
Me ^a	H	Et	10	2,5	-	10	2,5	-
ClCH ₂ ^b	H	Et	10	1	14	-	-	0,5
PhC≡C ^a	H	Et	10	6	-	6	-	-
H ^a	H	Me	-	5	-	1	16	10
Me ^a	Me	Me	10	-	0,4	4	0,3	0,4

^a1,1-dialcossialcano/Ti = 1 mol/mol.

^bProdotti identificati dopo riscaldamento e idrolisi; acetale/Ti = 2 mol/mol.

L'analisi NMR della miscela di reazione di **1** con 1,3-diossolano ha messo in evidenza la presenza di HCO₂Me e di una quantità significativa di diossolano non reagito. Il riscaldamento della miscela, in questo

caso, favorisce l'attivazione del substrato organico: il rapporto diossolano/ CH_2Cl_2 scende da 40/100 a 8/100 tuttavia diminuisce anche la quantità di HCO_2Me presente in soluzione. Dopo idrolisi, sono stati identificati altri composti: 1,4-diossano (il componente principale), $\text{MeO}(\text{CH}_2)_2\text{OMe}$ (dme) e Me_2O . Il meccanismo che porta alla formazione di 1,4-diossano, che richiede la formazione di un nuovo legame C–C, non può essere determinato con certezza; tuttavia, un possibile meccanismo che spieghi la formazione di 1,4-diossano e di HCO_2Me comprende: *i*) il trasferimento di un unità $[\text{CH}_2]$ da una molecola di reagente a un'altra; *ii*) la migrazione intramolecolare di un atomo di idrogeno (vedi Schema 4).

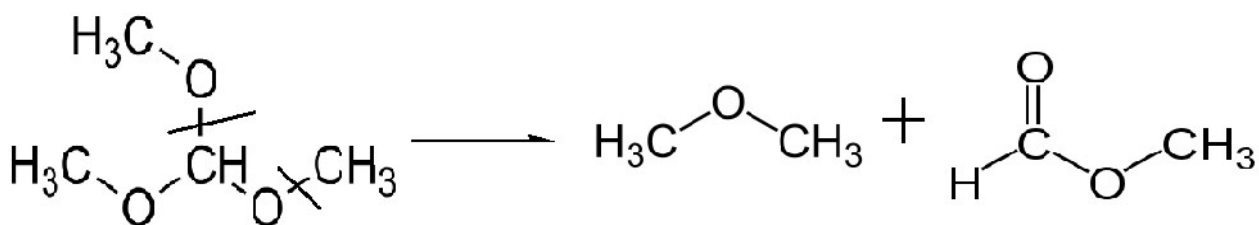


Schema 4

È interessante confrontare il risultato della reazione tra TiF_4 e 1,3-diossolano con quanto riportato in letteratura riguardo la reattività di TiCl_4 con 1,3-diossolani sostituiti: le reazioni con TiCl_4 procedono con apertura di anello e prevalente clorurazione del substrato organico, coerentemente con la scala di energie di legame $\text{Ti}-\text{Cl} < \text{Ti}-\text{F}$. Per esempio, $\text{PhCOOCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ è il prodotto principale della interazione di 2-Ph-2-Me-1,3-diossolano con TiCl_4 .²⁹

1,3-Diossano, al contrario di 1,3-diossolano, è molto meno soggetto ad attivazione: circa metà della quantità iniziale non subisce frammentazione, sia prima che dopo idrolisi e riscaldamento. La formazione, in quantità minoritaria, dell'estere HCO_2Me , unico prodotto di frammentazione identificabile dagli spettri NMR, richiede la rottura di un legame C–C e di un legame C–O. Anche in questo caso, il riscaldamento non attiva il reagente: le quantità dei prodotti ottenute sono sostanzialmente uguali, prima e dopo trattamento termico.

Lo studio della chimica di TiF_4 con 1,1-dialcossialcani è stato esteso a trimetossimetano, $\text{CH}(\text{OMe})_3$. Analogamente a quanto osservato per MF_5 , $\text{CH}(\text{OMe})_3$ risulta attivato a temperatura ambiente con formazione degli addotti $[\text{MF}_5(\text{Me}_2\text{O})]$ e $[\text{MF}_5(\text{HCO}_2\text{Me})]$.²⁷ L'attivazione da parte di TiF_4 procede per rottura di legami C–O e determina la formazione di Me_2O e HCO_2Me , in quantità comparabili. La presenza di dimetiletere suggerisce che l'accoppiamento di frammenti, attraverso la formazione di un nuovo legame C–O, è operativo nel corso del processo (vedi Schema 5). A seguito di idrolisi, sono state identificate anche quantità minoritarie di MeOH , prodotto non identificato nel caso di nel caso di MF_5 ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$).²⁷



Schema 5

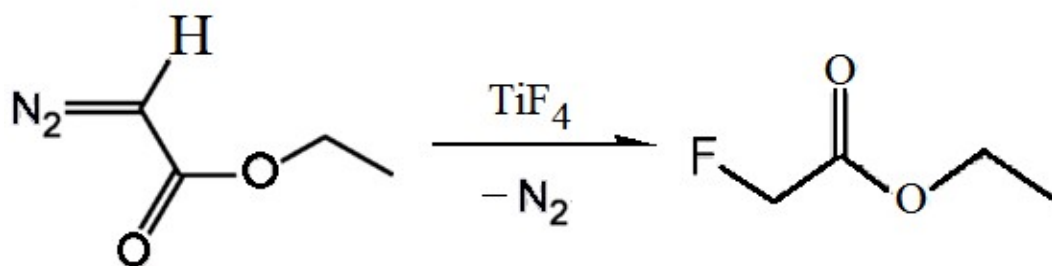
La attivazione di leganti *O*-donatori da parte di TiF_4 potrebbe essere favorita dalla presenza di un gruppo funzionale insaturo adiacente a una o più unità contenenti ossigeno. In particolare, l'insaturazione potrebbe favorire il trasferimento di leganti fluoruro dal centro metallico. Per esempio, è stato visto in precedenza che l'aggiunta di $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$ (alcool propargilico) a una quantità equimolare di NbF_5 determina la rapida fluorurazione della specie organica, con formazione prevalente di 2,2-difluoropropano;³² d'altra parte, la reazione di $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ con NbF_5 , in analoghe condizioni sperimentali, avviene senza formazione di HF generando l'addotto di coordinazione stabile $\text{NbF}_5[\text{O}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]$

L'ipotesi che la presenza del triplo legame in α alla funzionalità alcolica possa favorire una qualche reazione di fluorurazione da parte di TiF_4 , non ha trovato conferma. La reazione 1:1 con alcool propargilico procede probabilmente attraverso la semplice coordinazione di $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$ a **1**, dal momento che, nella miscela finale, dopo idrolisi, è stato recuperato in alte rese il reagente organico e che nessun altro composto è stato identificato.

Consumo di reagente organico si osserva invece nella reazione di **1** con $\text{PhC}\equiv\text{CCH}(\text{OEt})_2$. Dopo idrolisi si recuperano quantità equimolari di EtOH e $\text{PhC}\equiv\text{CCH}(\text{OEt})_2$, quest'ultimo in quantità corrispondente al 60% dell'introdotta. La formazione di EtOH è conseguenza della rottura di un legame C–O e conferma la tendenza già osservata (v. sopra) per sistemi di struttura $\text{RCH}(\text{OEt})_2$ [$\text{R} = \text{H}, \text{Me}$]. La presenza del triplo legame $\text{C}\equiv\text{C}$ adiacente al gruppo acetalico, piuttosto che un residuo alchilico, non sembra determinare un effetto significativo sulla reattività.

Per reazione tra **1** e $\text{Ph-C}\equiv\text{CCH}(\text{OEt})_2$, in un provettone codato, è stato ottenuto un precipitato scuro, di natura oleosa, tuttavia adatto ad analisi IR. Nello spettro IR, sono presenti 4 picchi nella regione tipica dei legami singoli C–O.

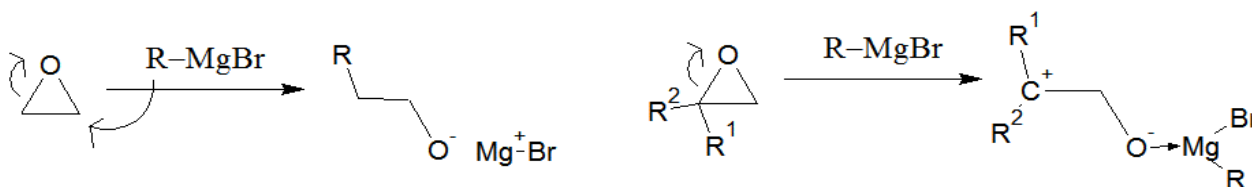
La reazione tra **1** e $\text{N}_2\text{CHCO}_2\text{Et}$ (etil-diazoacetato) rappresenta l'unico caso studiato in cui si ha chiara evidenza di fluorurazione della parte organica. La reazione, condotta in rapporto molare 1:1, porta alla formazione prevalente di $\text{CH}_2\text{FCO}_2\text{Et}$ (Schema 6): lo spettro ^1H NMR della miscela (sia prima sia dopo idrolisi) mostra risonanze a 4,85 (d, $^1J_{\text{HF}} = 47$ Hz, CH_2F), 4,30 (q, CH_2O) e 1,33 ppm (t, CH_3); nello spettro ^{13}C , i picchi sono stati assegnati come segue: 168,1 (d, CO_2), 77,8 (d, CH_2F), 61,5 (CH_2O), 14,2 ppm (CH_3).



Schema 6

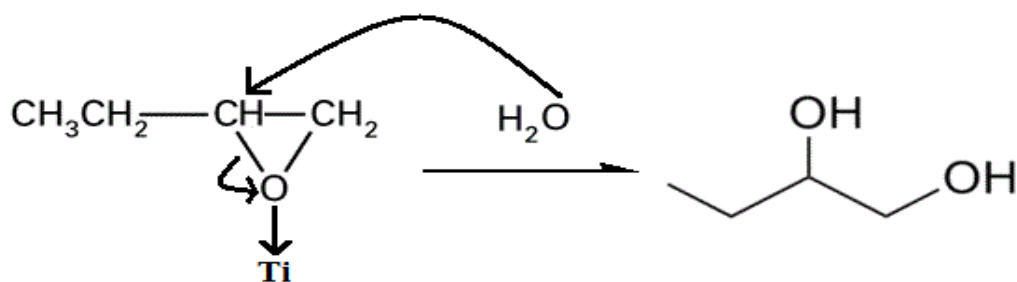
La formazione di $\text{CH}_2\text{FCO}_2\text{Et}$ è il risultato della addizione formale di $[\text{HF}]$ al diazocomposto di partenza, e della perdita di N_2 . L'iniziale sviluppo di gas dalla soluzione osservato è coerente con la probabile fuoriuscita di N_2 . Non è chiaro quale sia la sorgente di idrogeno: quest'ultimo potrebbe provenire dal solvente (CH_2Cl_2), oppure da altre molecole di diazocomposto che seguano vie di decomposizione differenti. È interessante il fatto che la reazione di NbF_5 con $\text{N}_2\text{CHCO}_2\text{Et}$ genera il corrispondente composto di coordinazione, $\text{NbF}_5[\text{O}=\text{C}(\text{OEt})\text{CHN}_2]$, che è stato isolato a temperatura ambiente.³³

È noto in letteratura che la reazione di eteri tensionati, quali sono l'ossirano ed i suoi derivati alchil-sostituiti, con derivati di metalli particolarmente elettropositivi (es. RLi , RmgX) porta generalmente all'apertura di anello mediante rottura di un legame $\text{C}-\text{O}$ e conseguente reazione tipo $\text{S}_{\text{N}}1$ o $\text{S}_{\text{N}}2$ (a seconda del numero di gruppi alchilici sostituenti e del tipo di nucleofili presenti nell'ambiente di reazione) in cui l'atomo di ossigeno rimane coordinato al centro metallico.³⁴ (es. vedi Schema 7)



Schema 7

La reazione di **1** con CH_2OCHEt , procede probabilmente con la formazione di un addotto di coordinazione; non si ha frammentazione, nonostante il notevole carattere ossofilico del centro metallico, neanche a seguito di riscaldamento. In seguito a idrolisi, si osserva la formazione quantitativa del corrispondente 1,2-diolo (vedi Schema 8).



Schema 8

2.2. Reattività di $\text{TiF}_4(\text{NCMe})_2$

Le reazioni sopra descritte hanno mostrato una significativa inerzia del composto metallico, **1**, dovuta probabilmente alla sua struttura polimerica. Allo scopo di favorire maggiormente reazioni di coordinazione e, eventualmente, di attivazione di composti contenenti ossigeno da parte del titanio fluoruro, è stato preparato il derivato mononucleare $\text{TiF}_4(\text{NCMe})_2$ (**2**).²¹

Al contrario di quanto atteso, la reazione di **2** con alcuni dei composti organici O-donatori sopra citati procedono con un rilascio lento e parziale del legante aceto nitrile e senza che si verifichi alcuna attivazione. È interessante il fatto che alcuni dei reagenti organici utilizzati sono soggetti ad attivazione quando vengono fatti reagire con **1** in analoghe condizioni sperimentali. Probabilmente, al contrario di quanto supposto inizialmente, proprio la struttura polimerica di **1** consente al reagente organico, soprattutto se potenzialmente polidentato (come è il caso, per esempio, degli 1,1-dialcossialcani), di legarsi contemporaneamente a più atomi di titanio. Questo favorisce la attivazione della specie organica, nonostante l'inerzia di **1**.

I possibili prodotti di coordinazione ottenuti a partire da **2** sono pressoché insolubili in CDCl_3 e quindi non sono stati caratterizzati.

Valutando la frazione di CH_3CN presente in soluzione rispetto a quello inizialmente presente come $\text{TiF}_4(\text{NCMe})_2$, è possibile fare alcune considerazioni qualitative sullo scambio di leganti tra **2** ed acetali/chetali o ossido di cicloesene. Considerando la loro basicità simile a quella di eteri alifatici ($\text{DN}_{\text{Me}_2\text{O}} = 17,3 \text{ kcal/mol}$, $\text{DN}_{\text{Et}_2\text{O}} = 19 \text{ kcal/mol}$), la sostituzione di CH_3CN ($\text{DN} = 14,1 \text{ kcal/mol}$) da parte dei derivati ossigenati suddetti, dovrebbe essere termodinamicamente favorita. Il fatto che le reazioni procedano in modo parziale e lentamente suggerisce che l'addotto $\text{TiF}_4(\text{NCMe})_2$ è un sistema particolarmente inerte. A dimostrazione di ciò, la frazione di CH_3CN rilasciata da **2** è uguale soltanto all'8% con 1,3-diossolano ed al 21-22% con $\text{CH}_2(\text{OEt})_2$, indipendentemente dalla quantità iniziale di quest'ultimo (la reazione è stata provata con rapporti molarli $\text{Ti/L}=1:1$ e con $\text{Ti/L}=2:1$). Con ossido di cicloesene, il 45% dell'acetonitrile è stato sostituito, e lo spettro presenta numerosi picchi allargati difficilmente assegnabili che sono probabilmente causati dalla formazione di una serie di composti di coordinazione con modesta solubilità.

3. CONCLUSIONI

Il presente lavoro di Tesi ha riguardato lo studio della reattività di TiF_4 e di un suo derivato, $\text{TiF}_4(\text{MeCN})_2$, nei confronti di molecole organiche contenenti una o più funzionalità all'ossigeno.

TiF_4 , in solventi clorurati, può attivare la specie organica coordinata e promuovere quindi reazioni di frammentazione e riarrangiamento di quest'ultima. Tuttavia, le reazioni avvengono lentamente e non quantitativamente, probabilmente a causa della struttura polimerica adottata dal solido TiF_4 . Generalmente, l'attivazione del legante non è selettiva, e può avvenire già a temperatura ambiente. L'idrolisi delle miscele di reazione ha permesso di identificare, in buona parte, i composti organici derivanti dalla frammentazione del substrato di partenza. Le reazioni di frammentazione includono non solo la rottura di legami C–O, ma talvolta anche di legami C–H e C–C e/o la formazione di legami C–O, C–C e C–H. Questo fatto è interessante, dal momento che le reazioni di 1,1-dialcossialcani con acidi di Lewis (tra cui l'omologo clorurato di TiF_4 , cioè TiCl_4) portano normalmente alla formazione delle funzioni carboniliche di cui acetali e chetali sono considerati gruppi protettori. Piccole differenze strutturali del reagente organico sono in grado di determinare una reattività molto diversa.

Il comportamento dei pentafluoruri di Nb e Ta mostra notevoli somiglianze con quello di TiF_4 : le attivazioni di acetali e chetali procedono generalmente a temperatura ambiente e non includono la fluorurazione del composto organico, quale conseguenza della elevata energia di legame M–F. La possibile formazione di specie Ti-alcossido potrebbe rappresentare una eccezione all'andamento generale che non prevede la rottura di legami Ti–F.

È quindi possibile affermare che la natura dell'alogeno, quindi l'energia di legame M–X, ha un'influenza sulla reattività degli alogenuri di metalli di transizione in alto stato di ossidazione maggiore rispetto alla natura del metallo.

La presenza di una funzionalità insatura adiacente alla funzionalità ossigenata non influisce particolarmente sulla reattività del substrato organico, ad eccezione del gruppo diazo ($\text{C}=\text{N}_2$). Quest'ultimo, in presenza di TiF_4 , rilascia diazoto e subisce fluorurazione da parte della specie metallica.

Il complesso $\text{TiF}_4(\text{NCMe})_2$ non è in grado di promuovere le reazioni di attivazioni sopra citate; in altre parole, l'utilizzo di un derivato mononucleare di TiF_4 non è una via percorribile per aggirare l'inerzia di quest'ultimo.

4. PARTE SPERIMENTALE

Tutte le operazioni furono effettuate sotto atmosfera di N₂ pre-purificato. I recipienti di reazione, prima dell'utilizzo, furono seccati in stufa a 140°C, quindi evacuati con una pompa meccanica ($p = 10^{-2}$ mmHg) e infine riempiti con N₂. TiF₄(NCMe)₂ fu sintetizzato secondo la procedura riportata in letteratura.²¹ TiF₄ (Sigma-Aldrich) e TiF₄(NCMe)₂ furono conservati in atmosfera di N₂ in fiale sigillate alla fiamma. I composti organici utilizzati sono prodotti commerciali (Sigma-Aldrich) della massima purezza disponibile. CH₂Cl₂ e CDCl₃ furono distillati prima dell'uso in atmosfera di N₂ su P₄O₁₀, mentre il pentano fu distillato su LiAlH₄. Gli spettri infrarossi furono registrati allo stato solido a 298 K mediante spettrofotometro FT-IR Spectrum One Perkin Elmer munito di unità UATR. Le posizioni delle bande furono espresse in cm⁻¹ e le relative intensità indicate con w (debole), w-m (debole-media), m (media), m-s (media-forte), s (forte) e vs (molto forte).

Gli spettri di risonanza magnetica nucleare ¹H e ¹³C furono registrati con uno spettrometro Bruker Avance DRX400 con probe BBFO broadband, su soluzioni in CDCl₃ a 298 K. I valori di *chemical shift*, espressi in ppm, sono riferiti al residuo non deuterato del solvente. Gli spettri ¹H e ¹³C furono assegnati con l'ausilio di esperimenti gs-HSQC e gs-HMBC. Le risonanze sono descritte secondo la notazione: s (singoletto), d (doppietto), t (tripletto), q (quartetto), m (multipletto), br (largo).

4.1. Reazioni in tubo NMR

In un tubo NMR si introdussero, nell'ordine, TiF₄ (**1**) oppure TiF₄(NCMe)₂ (**2**), CDCl₃ (ca. 0,50 ml), CH₂Cl₂ (rapporto molare CH₂Cl₂/Ti = 1,0) e il reagente organico. Il tubo fu sigillato alla fiamma, quindi brevemente agitato per omogeneizzare il contenuto. La miscela fu lasciata a temperatura ambiente per un tempo variabile, quindi sottoposta ad analisi NMR e a eventuale successivo trattamento (riscaldamento, idrolisi). Il trattamento termico fu eseguito mediante riscaldamento del tubo NMR in bagno di silicone a 80-90°C, per un tempo variabile. Le reazioni di idrolisi furono effettuate come segue: il tubo fu raffreddato a circa -30°C e quindi aperto; alla soluzione fu aggiunto un largo eccesso di H₂O (ca. 1 mL). Il tubo fu tappato, agitato e conservato a temperatura ambiente per alcune ore. Dopo agitazione, la soluzione risultante fu separata dal solido tramite filtrazione e analizzata mediante NMR. La identificazione dei prodotti organici fu condotta confrontando gli spettri NMR ottenuti con i dati riportati in letteratura; risultati sono stati raccolti nelle Tabelle 1,2 e 3, specificando i valori di *chemical shift* dei composti non presenti nella banca dati.

4.1.1. Reazioni di **1** con CH₂(OMe)₂.

a) TiF₄ (54 mg, 0,44 mmol) + CH₂(OMe)₂ (0,44 mmol). Tempo = 48 h. Soluzione finale incolore, precipitato arancio-marrone.

¹H NMR: HCO₂Me [8,11 (s, CH), 3,79 ppm (s, Me)]; CH₂(OMe)₂ [4,61 (s, CH₂), 3,39 ppm (s, Me)]; 3,48

ppm (br); Me₂O [3,39 ppm (s, Me)]. HCO₂Me : CH₂(OMe)₂ : Me₂O = 10 : 6 : 3.

Dopo idrolisi: soluzione incolore, precipitato arancio-marrone

¹H NMR: HCO₂Me [8,08 (s, CH), 3,76 ppm (s, Me)]; CH₂(OMe)₂ [4,58 (s, CH₂), 3,37 ppm (s, Me)]; MeOH [3,48 ppm (s, Me)]; Me₂O [3,33 ppm (s, Me)]. HCO₂Me : CH₂(OMe)₂ : MeOH : Me₂O = 10 : 5 : 1 : 16.

¹³C NMR: CH₂(OMe)₂ [97,4 (CH₂), 55,0 ppm (CH₃)]; HCO₂Me [161,9 ppm (CH); 50,8 ppm (Me)]; Me₂O [60,4 ppm].

b) TiF₄ (56 mg, 0,45 mmol) + CH₂(OMe)₂ (0,90 mmol). Tempo = 48 h. Soluzione finale incolore, precipitato rosa.

¹H NMR: 4,61, 3,69, 3,58, 3,49, 1,33, 1,21 ppm (m).

¹³C NMR: 101,7, 62,6, 53,4, 43,9, 15,1 ppm.

Dopo riscaldamento (tempo = 12 h): soluzione finale incolore, precipitato marrone.

¹H NMR: HCO₂Me [8,05 (s, CH), 3,73 ppm (s, Me)]; CH₂(OMe)₂ [4,56 (s, CH₂), 3,34 ppm (s, Me)]; Me₂O [3,36 ppm (s, Me)]. HCO₂Me : CH₂(OMe)₂ : Me₂O = 4 : 1 : 7.

4.1.2. Reazione di 1 con CH₂(OEt)₂.

TiF₄ (86 mg, 0,69 mmol) + CH₂(OEt)₂ (0,69 mmol) + CH₂Cl₂ (0,69 mmol). Tempo = 96 h. Soluzione finale giallo-arancio, precipitato abbondante rosso scuro.

¹H NMR: CH₂Cl₂ [5,31 ppm]; HCO₂Et [8,06 (s, CH), 4,24 (q, CH₂), 1,31 ppm (t, CH₃)]; CH₂(OEt)₂ [4,69 (s, CH₂(OEt)₂), 3,61 ppm (q, CH₂(OCH₂CH₃)₂), 1,22 ppm (t, CH₃)]; 3,38 ppm (s); 1,38 ppm (t).

CH₂Cl₂ : HCO₂Et : CH₂(OEt)₂ = 10 : 1 : 5.

Dopo idrolisi: soluzione gialla.

¹H NMR: CH₂Cl₂ [5,30 ppm]; HCO₂Et [8,05 (s, CH), 4,23 (m, CH₂), 1,31 ppm (t, CH₃)]; CH₂(OEt)₂ [4,67 (s, CH₂(OEt)₂), 3,61 (m, CH₂(OCH₂CH₃)₂), 1,22 ppm (m, CH₃)]; EtOH [3,70 (quint, CH₂), 2,02 (br, OH), 1,22 (m, CH₃)]; 3,37 ppm. CH₂Cl₂ : HCO₂Et : CH₂(OEt)₂ : EtOH = 10 : 1 : 5 : 3

4.1.3. Reazione di 1 con Me₂C(OMe)₂.

TiF₄ (93 mg, 0,75 mmol) + Me₂C(OMe)₂ (0,75 mmol) + CH₂Cl₂ (0,75 mmol). Tempo = 96 h. La miscela si colora immediatamente di giallo; soluzione finale rosso molto scuro, precipitato abbondante dello stesso colore.

¹H NMR: CH₂Cl₂ [5,31 ppm]; 3,72 (br) ppm.

Dopo idrolisi: soluzione marrone scuro.

¹H NMR: CH₂Cl₂ [5,31 ppm]; MeCO₂Me [3,67 (s, CO₂Me), 2,06 ppm (s, MeCO₂)]; CH₃OH [3,48 (s, Me), 1,85 ppm (br, OH)]; Me₂O [3,32 ppm (s, Me)]; Me₂CO [2,17 ppm (s, Me)].

CH₂Cl₂ : MeCO₂Me : CH₃OH : Me₂O : Me₂CO = 10 : 0,4 : 4 : 0,3 : 0,4.

¹³C NMR: CH₂Cl₂ [53,4 ppm]; CH₃OH [50,6 ppm].

4.1.4. Reazione di 1 con MeCH(OEt)₂.

TiF₄ (88 mg, 0,71 mmol) + MeCH(OEt)₂ (0,71 mmol) + CH₂Cl₂ (0,71 mmol). Tempo=96 h. Viraggio immediato della soluzione da incolore a giallo-arancione; soluzione finale rosso-viola e precipitato abbondante dello stesso colore.

¹H NMR: CH₂Cl₂ [5,31 ppm]; 6,69 (br), 4,05 (br), 1,33 (br), 1,23 (br) ppm.

Dopo idrolisi: soluzione marrone-giallo scuro, precipitato dello stesso colore.

¹H NMR: CH₂Cl₂ [5,29 ppm]; MeCH(OEt)₂ [4,67 ppm (q, CH), 3,57 ppm (m, CH₂), 1,29 ppm (d, CH₃CH), 1,21 (t, OCH₂CH₃)]; EtOH [3,66 (q, CH₂), 2,66 (s, OH), 1,20 ppm (t, Me)]; Et₂O [3,47 (q, CH₂), 1,18 ppm (t, Me)]. CH₂Cl₂ : MeCH(OEt)₂ : EtOH : Et₂O = 4 : 1 : 4 : 1.

¹³C NMR: CH₂Cl₂ [53,4 ppm]; Et₂O [67,5 (CH₂), 15,2 ppm (Me)]; EtOH [58,0 (CH₂), 18,1 ppm (Me)].

4.1.5. Reazioni di 1 con ClCH₂CH(OEt)₂.

a) TiF₄ (60 mg, 0,48 mmol) + ClCH₂CH(OEt)₂ (0,48 mmol). Tempo = 4 d. Soluzione finale incolore, precipitato rosa chiaro.

¹H NMR: ClCH₂CHO [9,62 (s, CH), 4,07 ppm (s, CH₂)]; ClCH₂CH(OEt)₂ [4,64 (t, CH), 3,61 ppm (m, OCH₂), 3,52 (d, ClCH₂), 1,24 ppm (t, Me)]. ClCH₂CHO : ClCH₂CH(OEt)₂ = 1 : 5.

¹³C NMR: ClCH₂CH(OEt)₂ [101,6 (CH), 62,5 ppm (OCH₂), 43,8 (ClCH₂), 15,1 ppm (CH₃)].

Dopo riscaldamento (tempo = 18 h): soluzione incolore, precipitato bianco.

¹H NMR: ClCH₂CHO [9,62 (s, CH), 4,07 ppm (s, CH₂)]; ClCH₂CH(OEt)₂ [4,64 ppm (t, CH), 3,51 ppm (d, ClCH₂), 3,66 (m, OCH₂), 1,24 (t, Me)]. ClCH₂CHO : ClCH₂CH(OEt)₂ = 1 : 5.

b) TiF₄ (87 mg, 0,70 mmol) + ClCH₂CH(OEt)₂ (1,40 mmol) + CH₂Cl₂ (0,70 mmol). Tempo=96 h. Soluzione finale giallo-arancio, precipitato marrone.

¹H NMR: CH₂Cl₂ [5,29 ppm]; ClCH₂CHO [9,41 ppm (s, CH), 4,01 ppm (s, br, CH₂)]; ClCH₂CH(OEt)₂ [4,60 (t, CH), 3,48 (d, ClCH₂), 3,63 (m, OCH₂), 1,21 ppm (m, Me)].

CH₂Cl₂ : ClCH₂CHO : ClCH₂CH(OEt)₂ = 10 : 2 : 10.

¹³C NMR: CH₂Cl₂ [53,4 ppm]; ClCH₂CH(OEt)₂ [101,6 (CH), 62,5 (OCH₂), 43,8 (ClCH₂), 15,1 ppm (Me)].

Dopo riscaldamento (tempo = 18 h): soluzione marrone-rosso, precipitato giallo-ocra sulle pareti.

¹H NMR δ(ppm): CH₂Cl₂ [5,29 ppm]; ClCH₂CHO [9,40 ppm (s, CH), 4,04 ppm (s, CH₂)]; 5,90 ppm; ClCH₂CH(OEt)₂ [4,60 (m, CH), 3,62 (m, OCH₂), 3,47 (m, ClCH₂), 1,20 (m, Me)].

CH₂Cl₂ : ClCH₂CHO : ClCH₂CH(OEt)₂ = 10 : 1 : 15.

Dopo riscaldamento/idrolisi: soluzione rosso-scuro, precipitato giallo.

¹H NMR: CH₂Cl₂ [5,27 ppm]; ClCH₂CHO [9,39 (s, CH), 4,02 ppm (s, CH₂)]; ClCH₂CH(OEt)₂ [4,58 (t, CH), 3,61 (m, OCH₂), 3,46 (d, ClCH₂), 1,18 ppm (t, Me)]; ClCH₂CO₂Et [4,20 (q, OCH₂), 4,02 (s, ClCH₂), 1,29 ppm (br, Me)]. CH₂Cl₂ : ClCH₂CHO : ClCH₂CH(OEt)₂ : ClCH₂CO₂Et = 10 : 14 : 1 : 0,5.

4.1.6. Reazione di 1 con 1,3-diossolano.

TiF₄ (104 mg, 0,84 mmol) + 1,3-diossolano (0,84 mmol) + CH₂Cl₂ (0,84 mmol). Tempo = 96 h.

Soluzione finale incolore, precipitato giallo-marrone.

¹H NMR δ(ppm): CH₂Cl₂ [5,31 ppm]; HCO₂Me [8,09 (s, CH), 3,74 ppm (s, Me)]; 1,3-diossolano [4,92 (s, OCH₂O), 3,89 ppm (s, OCH₂CH₂)]. CH₂Cl₂ : HCO₂Me : 1,3-diossolano = 5 : 1 : 2.

Dopo riscaldamento (tempo = 12 h): soluzione incolore, precipitato marrone.

¹H NMR: CH₂Cl₂ [5,31 ppm]; HCO₂Me [8,08 (s, CH), 3,76 ppm (s, Me)]; 1,3-diossolano [4,91 (s, OCH₂O), 3,89 ppm (s, OCH₂CH₂)]. CH₂Cl₂ : HCO₂Me : 1,3-diossolano = 100 : 13 : 8.

Dopo riscaldamento/idrolisi: soluzione biancastra e precipitato marrone.

¹H NMR: CH₂Cl₂ [5,30 ppm]; HCO₂Me [8,07 (s, CH), 3,74 ppm (s, Me)]; 1,3-diossolano [4,89 ppm (s, OCH₂O), 3,87 ppm (s, OCH₂CH₂)]; 1,4-diossano [3,69 (s, CH₂)]; MeO(CH₂)₂OMe [3,53 (s, CH₂), 3,37 ppm (s, CH₃)]; Me₂O [3,30 ppm (s, Me)].

CH₂Cl₂ : HCO₂Me : 1,3-diossolano : 1,4-diossano : MeO(CH₂)₂OMe : Me₂O = 100 : 8 : 14 : 20 : 10 : 10.

4.1.7. Reazioni di 1 con 1,3-diossano.

a) TiF₄ (103 mg, 0,83 mmol) + 1,3-diossano (0,83 mmol) + CH₂Cl₂ (0,83 mmol). Tempo = 96 h. Soluzione incolore, precipitato arancio.

¹H NMR: CH₂Cl₂ [5,32 ppm]; HCO₂Me [8,08 (s, CH), 3,77 ppm (s, Me)]; 1,3-diossano [4,87 (s, OCH₂O), 3,93, 1,79 ppm (m, CH₂CH₂CH₂)]. CH₂Cl₂ : HCO₂Me : 1,3-diossano = 10 : 1 : 6.

Dopo idrolisi: soluzione giallo-chiaro.

¹H NMR: CH₂Cl₂ [5,32 ppm]; HCO₂Me [8,09 (s, CH), 3,77 ppm (s, Me)]; 1,3-diossano [4,87 (s, OCH₂O), 3,93, 1,80 ppm (m, CH₂CH₂CH₂)]. CH₂Cl₂ : HCO₂Me : 1,3-diossano = 10 : 1 : 6.

b) TiF₄ (100 mg, 0,81 mmol) + 1,3-diossano (0,81 mmol) + CH₂Cl₂ (0,81 mmol). Dopo riscaldamento (tempo = 5 h): soluzione incolore, precipitato rosso-scuro. Dopo idrolisi: soluzione gialla, precipitato rosso scuro.

¹H NMR: CH₂Cl₂ [5,30 ppm]; HCO₂Me [8,06 (s, CH), 3,75 ppm (s, Me)]; 1,3-diossano [4,84 (s, OCH₂O), 3,90, 1,77 ppm (m, CH₂CH₂CH₂)]. CH₂Cl₂ : HCO₂Me : 1,3-diossano = 10 : 1 : 5.

4.1.8. Reazione di 1 con HC(OMe)₃.

TiF₄ (81 mg, 0,65 mmol) + HC(OMe)₃ (0,65 mmol) + CH₂Cl₂ (0,65 mmol). Tempo = 96 h. Soluzione finale incolore, precipitato marrone.

¹H NMR: CH₂Cl₂ [5,30 ppm]; HCO₂Me [8,06 (s, CH), 3,74 ppm (s, Me)]; Me₂O [3,31 (s, Me)].

CH₂Cl₂ : HCO₂Me : Me₂O = 10 : 7 : 5.

¹³C NMR: CH₂Cl₂ [53,4 ppm]; HCO₂Me [161,3 (CH), 50,8 ppm (Me)]; Me₂O [60,5 ppm (Me)].

Dopo idrolisi: soluzione incolore.

¹H NMR: CH₂Cl₂ [5,30 ppm]; HCO₂Me [8,05 (s, CH), 3,74 (s, Me)]; CH₃OH [3,45 (s, Me)]; Me₂O [3,30 (s,

Me)]. CH_2Cl_2 : HCO_2Me : CH_3OH : Me_2O = 10 : 7 : 1 : 5.

^{13}C NMR: CH_2Cl_2 [53,4 ppm]; HCO_2Me [161,9 (CH), 50,8 (Me)]; Me_2O [60,3 ppm]; CH_3OH [50,8 ppm].

4.1.9. Reazione di 1 con $\text{N}_2\text{CHCO}_2\text{Et}$.

TiF_4 (90 mg, 0,73 mmol) + $\text{N}_2\text{CHCO}_2\text{Et}$ (0,73 mmol) + CH_2Cl_2 (0,73 mmol). Tempo = 96 h. Immediato sviluppo di effervescenza. Soluzione finale rosso scuro, precipitato dello stesso colore.

^1H NMR: CH_2Cl_2 [5,33 ppm]; $\text{CH}_2\text{FCO}_2\text{Et}$ [4,85 (d, $^1J_{\text{HF}} = 47$ Hz, CH_2F), 4,30 (q, CH_2O), 1,33 ppm (t, CH_3)].

CH_2Cl_2 : $\text{CH}_2\text{FCO}_2\text{Et}$ = 2 : 1.

^{13}C NMR: CH_2Cl_2 [53,4 ppm]; $\text{CH}_2\text{FCO}_2\text{Et}$ [168,1 (d, CO_2), 77,8 (d, CH_2F), 61,5 (CH_2O), 14,2 ppm (CH_3)].

Dopo idrolisi: soluzione giallo-arancio.

^1H NMR: CH_2Cl_2 [5,33 ppm]; $\text{CH}_2\text{FCO}_2\text{Et}$ [4,85 (d, $^1J_{\text{HF}} = 47$ Hz, CH_2F), 4,30 (q, CH_2O), 1,33 ppm (t, CH_3)].

CH_2Cl_2 : $\text{CH}_2\text{FCO}_2\text{Et}$ = 3 : 1.

4.1.10. Reazione di 1 con $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$.

TiF_4 (96 mg, 0,78 mmol) + $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$ (0,78 mmol) + CH_2Cl_2 (0,78 mmol). Tempo = 2 h: soluzione gialla e precipitato rosso-scuro; tempo = 96 h: soluzione incolore, precipitato rosso-scuro.

^1H NMR: CH_2Cl_2 [5,33 ppm]; $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$ [4,33 (br, CH_2), 2,52 (br, CH), 2,42 ppm (OH)].

CH_2Cl_2 : $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$ = 5 : 1.

Dopo idrolisi: soluzione giallo-incolore.

^1H NMR: CH_2Cl_2 [5,32 ppm]; $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$ [4,30 (d, CH_2), 2,50 ppm (t, CH)].

CH_2Cl_2 : $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$ = 5 : 1.

^{13}C NMR: CH_2Cl_2 [53,4 ppm]; $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$ [82,2, 73,8 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 50,9 ppm (CH_2)].

4.1.11. Reazione di 1 con $\text{PhC}\equiv\text{CCH}(\text{OEt})_2$.

TiF_4 (53 mg, 0,43 mmol) + $\text{Ph-C}\equiv\text{CCH}(\text{OEt})_2$ (0,43 mmol) + CH_2Cl_2 (0,43 mmol). Tempo = 72 h. Soluzione finale marrone scuro, precipitato marrone scuro. Dopo idrolisi: soluzione rosso scuro, precipitato marrone scuro.

^1H NMR: CH_2Cl_2 [5,30 ppm]; 9,44 ppm; $\text{PhCC}\equiv\text{CH}(\text{OEt})_2$ [7,50, 7,34 (m, Ph), 5,51 (s, CH), 3,85, 3,71 (m, CH_2), 1,30 ppm (t, Me)]; EtOH [3,68 (q, CH_2), 1,25 ppm (t, CH_3)].

CH_2Cl_2 : $\text{PhCC}\equiv\text{CH}(\text{OEt})_2$: EtOH = 5 : 3 : 3.

^{13}C NMR: CH_2Cl_2 [53,4 ppm]; $\text{PhC}\equiv\text{CCH}(\text{OEt})_2$ [133,3, 131,9, 128,8, 128,2 (CH), 121,9 (m, Ph), 91,8, 85,2 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 60,9 (CH_2), 15,1 ppm (CH_3)]; EtOH [58,3 (CH_2), 18,3 ppm (CH_3)].

4.1.12. Reazione di 1 con $\overline{\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{Et}}$.

a) TiF_4 (93 mg, 0,75 mmol) + 1,2-epossibutano (0,75 ppm) + CH_2Cl_2 (0,75 ppm). Tempo = 5 h: soluzione gialla e precipitato arancione. Tempo = 96 h: soluzione arancio-marrone e precipitato marrone-chiaro.

$^1\text{H NMR}$: CH_2Cl_2 [5,32 ppm]; 3,52 (br), 1,57 (br), 0,96 ppm (m).

Dopo idrolisi: soluzione gialla, precipitato arancione.

$^1\text{H NMR}$: CH_2Cl_2 [5,31 ppm]; $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{Et}$ [3,53 (m), 1,47 (m), 0,97 ppm (m)].

CH_2Cl_2 : $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{Et}$ = 1 : 1

b) TiF_4 (100 mg, 0,81 mmol) + 1,2-epossibutano (0,81 mmol) + CH_2Cl_2 (0,8 mmol). Dopo riscaldamento (tempo = 5 h): soluzione rosso-marrone e precipitato marrone. Dopo idrolisi: soluzione giallo chiaro e precipitato rosso-scuro.

$^1\text{H NMR}$: CH_2Cl_2 [5,31 ppm]; $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{Et}$ [3,52 (br), 1,57 (br), 0,96 ppm (m)].

CH_2Cl_2 : $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{Et}$ = 10 : 8

Tabella 2: Prodotti organici risultanti dalle reazioni di TiF_4 (**1**) con 1,1-dialcossialcani, $\text{CH}(\text{OMe})_3$, $\text{N}_2\text{CHCOOEt}$, $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$ e 1,2-epossibutano

Reagente (L)	L / Ti	Composti organici identificati via NMR*	
			(a: dopo idrolisi; b: dopo riscaldamento + idrolisi)
$\text{CH}_2(\text{OMe})_2$	1:1	a	$\text{HCO}_2\text{Me} + \text{CH}_2(\text{OMe})_2 + \text{MeOH} + \text{Me}_2\text{O}$ (10 : 5 : 1: 16)
$\text{CH}_2(\text{OEt})_2$	1:1	a	$\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{HCO}_2\text{Et} + \text{CH}_2(\text{OEt})_2 + \text{EtOH}$ (10: 1 : 5: 3)
$\text{Me}_2\text{C}(\text{OMe})_2$	1:1	a	$\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{MeCO}_2\text{Me} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{Me}_2\text{O} + \text{Me}_2\text{CO}$ (10 : 0,4 : 4 : 0,3 : 0,4)
$\text{MeCH}(\text{OEt})_2$	1:1	a	$\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{MeCH}(\text{OEt})_2 + \text{EtOH} + \text{Et}_2\text{O}$ (4: 1: 4: 1)
$\text{ClCH}_2\text{CH}(\text{OEt})_2$	1:2	b	$\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{ClCH}_2\text{CHO} + \text{ClCH}_2\text{CH}(\text{OEt})_2 + \text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ (10 : 14 : 1 : 0,5)
1,3-diossolano	1:1	a	$\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{HCO}_2\text{Me} + 1,3\text{-diossolano} + 1,4\text{-diossano} + \text{MeO}(\text{CH}_2)_2\text{OMe} + \text{Me}_2\text{O}$ (100 : 8 : 14 : 20 : 10 : 10)
1,3-diossano	1:1	b	$\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{HCO}_2\text{Me} + 1,3\text{-diossano}$ (10 : 1 : 5)
$\text{Ph-C}\equiv\text{CCH}(\text{OEt})_2$	1:1	a	$\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{PhCC}\equiv\text{CH}(\text{OEt})_2 + \text{EtOH}$ (5 : 3 : 3)
$\text{HC}(\text{OMe})_3$	1:1	a	$\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{HCO}_2\text{Me} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{Me}_2\text{O}$ (10 : 7 : 1 : 5)
$\text{N}_2\text{CHCO}_2\text{Et}$	1:1	a	$\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{CH}_2\text{FCO}_2\text{Et}$ (3 : 1)
$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$	1:1	a	$\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$ (5 : 1)
1,2-epossibutano	1:1	b	$\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{Et}$ (10 : 8)

* CH_2Cl_2 utilizzato come standard interno (rapporto molare CH_2Cl_2 / Ti = 1).

4.1.13. Reazioni di **2** con $\text{CH}_2(\text{OEt})_2$.

a) $\text{TiF}_4(\text{NCMe})_2$ (64 mg, 0,31 mmol) + $\text{CH}_2(\text{OEt})_2$ (0,31 mmol) + CH_2Cl_2 (0,31 mmol). Tempo = 20 d.

Soluzione finale incolore, precipitato giallo ocra.

$^1\text{H NMR}$: CH_2Cl_2 [5,30 ppm]; $\text{CH}_2(\text{OEt})_2$ [4,67 (s, CH_2OEt), 3,60 (q, OCH_2CH_3), 1,22 ppm (t, CH_3)]; CH_3CN [2,00 (s, Me)]. CH_2Cl_2 : $\text{CH}_2(\text{OEt})_2$: CH_3CN = 100 : 86 : 42.

Frazione di CH_3CN rilasciato da **2** = 21%.

b) $\text{TiF}_4(\text{NCMe})_2$ (62 mg, 0,30 mmol) + $\text{CH}_2(\text{OEt})_2$ (0,60 mmol) + CH_2Cl_2 (0,30 mmol). Tempo = 20 d.

Soluzione finale incolore, precipitato giallo-chiaro.

$^1\text{H NMR}$: CH_2Cl_2 [5,29 ppm]; $\text{CH}_2(\text{OEt})_2$ [4,66 ppm (s, CH_2OEt), 3,58 ppm (q, OCH_2CH_3), 1,20 ppm (t, CH_3)]; CH_3CN [1,99 (s, Me)]. $\text{CH}_2\text{Cl}_2 : \text{CH}_2(\text{OEt})_2 : \text{CH}_3\text{CN} = 100 : 86 : 43$.

Frazione di CH_3CN rilasciato da **2** = 22%.

4.1.14. Reazione di **2** con 1,3-diossolano.

$\text{TiF}_4(\text{NCMe})_2$ (95 mg, 0,46 mmol) + 1,3-diossolano (0,92 mmol) + CH_2Cl_2 (0,46 mmol). Tempo = 20 d.

Soluzione finale incolore, precipitato bianco.

$^1\text{H NMR}$: CH_2Cl_2 [5,30 ppm]; 1,3-diossolano [4,87 ppm (s-br, OCH_2O), 3,84 ppm (s-br, OCH_2CH_2)]; CH_3CN [1,97 ppm (s, Me)]. $\text{CH}_2\text{Cl}_2 : 1,3\text{-diossolano} : \text{CH}_3\text{CN} = 100 : 190 : 16$.

Frazione di CH_3CN rilasciato da **2** = 8%.

4.1.15. Reazione di **2** con ossido di cicloesene.

$\text{TiF}_4(\text{NCMe})_2$ (34 mg, 0,16 mmol) + ossido di cicloesene (0,33 mmol) + CH_2Cl_2 (0,16 mmol). Tempo = 5 h:

soluzione incolore, precipitato giallo-marrone chiaro; tempo = 20 d : soluzione rossa, precipitato giallo-marrone scarso.

$^1\text{H NMR}$: CH_2Cl_2 [5,31 ppm]; 3,44 (m-br), 1,68 (br), 1,24 ppm (br); CH_3CN [2,02 (s, Me)].

$\text{CH}_2\text{Cl}_2 : \text{CH}_3\text{CN} = 100 : 90$.

Frazione di CH_3CN rilasciato da **2** = 45%.

$^{13}\text{C NMR}$: CH_2Cl_2 [53,4 ppm]; CH_3CN [116,5 (CN), 1,83 ppm (Me)]; 32, 30, 24 ppm (br).

Tabella 3: Reazioni di $\text{TiF}_4(\text{NCMe})_2$ (**2**) con 1,1-dialcossialcani o con ossido di cicloesene a 298 K.

2 (mmol)	Reagente (mmol)	Tempo di reazione	Composti organici identificati via NMR*	Frazione di CH_3CN rilasciato da 2
0,31	$\text{CH}_2(\text{OEt})_2$ (0,31)	20 d	$\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{CH}_2(\text{OEt})_2 + \text{CH}_3\text{CN}$ (100 : 86 : 42)	21%
0,3	$\text{CH}_2(\text{OEt})_2$ (0,60)	20 d	$\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{CH}_2(\text{OEt})_2 + \text{CH}_3\text{CN}$ (100 : 86 : 43)	22%
0,46	1,3-diossolano (0,92)	20 d	$\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 1,3\text{-diossolano} + \text{CH}_3\text{CN}$ (100 : 190 : 16)	8%
0,16	Ossido di cicloesene (0,33)	5 h	$\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{CH}_3\text{CN}$ (100 : 90)	45%

* CH_2Cl_2 utilizzato come standard interno (rapporto molare $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / \text{Ti} = 1$).

4.2. Reazioni in provettone codato

In un provettone codato si introdussero, nell'ordine, TiF_4 (**1**) oppure $\text{TiF}_4(\text{NCMe})_2$ (**2**), CH_2Cl_2 (ca. 10 mL) e il reagente organico. La miscela fu agitata a temperatura ambiente per un tempo variabile. La soluzione risultante fu separata dall'eventuale residuo solido mediante filtrazione. La soluzione fu stratificata con pentano (ca. 15 mL) e mantenuta a -30°C per un tempo variabile. Quindi, nei casi in cui fu ottenuto un precipitato di natura polverosa o semicristallina, questo fu separato dalla soluzione, seccato sotto vuoto e sottoposto ad analisi IR.

4.2.1. Reazione di **1** con $\text{CH}_2(\text{OMe})_2$.

a) TiF_4 (112 mg, 0,91 mmol) + $\text{CH}_2(\text{OMe})_2$ (0,91 mmol). Tempo di reazione = 24 h (soluzione finale giallo chiaro). Dopo stratificazione (tempo = 10 d): soluzione finale incolore, precipitato arancio-marrone oleoso.

b) TiF_4 (~150 mg, 1,21 mmol) + $\text{CH}_2(\text{OMe})_2$ (2,42 mmol). Tempo di reazione = 24 h (soluzione finale arancio-marrone appena riconoscibile). Dopo stratificazione (tempo = 10 d): soluzione finale incolore, precipitato arancio-marrone oleoso.

c) TiF_4 (154 mg, 1,25 mmol) + $\text{CH}_2(\text{OMe})_2$ (~8 mmol). Tempo di reazione = 24 h. Soluzione finale marrone chiaro, precipitato marrone-chiaro. Rimosso solvente, tirato a secco il solido mediante pompa meccanica. Ottenuta una polvere marrone molto chiaro.

IR (stato solido): $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1399 \text{ w}, 1114 \text{ w}, 885 \text{ w-m}$.

4.2.2. Reazione di **1** con $\text{CH}_2(\text{OEt})_2$

a) TiF_4 (201 mg, 1,63 mmol) + $\text{CH}_2(\text{OEt})_2$ (1,63 mmol). Tempo di reazione = 24 h (soluzione finale marrone). Dopo stratificazione (tempo = 10 d). Soluzione finale gialla, precipitato rosa.

IR (stato solido): $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3225 \text{ br-w}, 2982 \text{ w}, 2931 \text{ w}, 1638 \text{ w}, 1451 \text{ w}, 1384 \text{ w}, 1101 \text{ w-m}, 1071 \text{ w-m}, 1021 \text{ w-m}, 940 \text{ w-m}, 866 \text{ w-m}$.

b) TiF_4 (117 mg, 0,95 mmol) + $\text{CH}_2(\text{OEt})_2$ (~5 mmol). Tempo di reazione = 24 h (soluzione finale marrone-rosso scuro). Dopo stratificazione (tempo = 10 d): soluzione finale giallastra, precipitato marrone oleoso.

4.2.3. Reazione di **1** con $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OEt})_2$.

a) TiF_4 (108 mg, 0,87 mmol) + $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OEt})_2$ (0,87 mmol). Tempo di reazione = 24 h (soluzione finale rosso-viola scuro). Dopo stratificazione (tempo = 10 d): soluzione finale rosso-viola, precipitato semicristallino rosso-viola.

IR (stato solido): $\nu(\text{cm}^{-1}) = 2965 \text{ w}, 2931 \text{ w}, 2875 \text{ w}, 1449 \text{ w}, 1413 \text{ w}, 1384 \text{ w}, 1260 \text{ w}, 1089 \text{ s}, 1068 \text{ s}, 1024 \text{ s}, 939 \text{ w-m}, 867 \text{ m}, 798 \text{ m}$.

b) TiF_4 (~100 mg, ~0,8 mmol) + $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OEt})_2$ (~5 mmol). Tempo di reazione = 24 h. Graduale viraggio della soluzione: giallo → arancio → rosso/arancio. Soluzione finale molto scura, nessun precipitato. Dopo stratificazione (tempo = 3 d): soluzione finale scura, nessun precipitato.

4.2.4. Reazione di 1 con $\text{CH}_2\text{ClCH}(\text{OEt})_2$.

a) TiF_4 (180 mg, 1,46 mmol) + $\text{ClCH}_2\text{CH}(\text{OEt})_2$ (1,46 mmol). Tempo di reazione = 3 h : soluzione finale trasparente, precipitato rosa chiaro sul fondo. Dopo ulteriore aggiunta di 1,46 mmol di $\text{ClCH}_2\text{CH}(\text{OEt})_2$: immediata colorazione gialla della soluzione, precipitato bianco. Tempo di reazione = 3 h: soluzione finale gialla, precipitato scuro. Non si procede ad alcun tentativo di cristallizzazione.

b) TiF_4 (107 mg, 0,86 mmol) + $\text{ClCH}_2\text{CH}(\text{OEt})_2$ (~5 mmol). Tempo di reazione = 24 h (soluzione finale incolore). Dopo stratificazione (tempo = 3 d): soluzione finale incolore, nessun precipitato.

4.2.5. Reazione di 1 con $\text{Ph-C}\equiv\text{CCH}(\text{OEt})_2$.

TiF_4 (99 mg, 0,80 mmol) + $\text{CH}_2(\text{OEt})_2$ (~5 mmol). Tempo di reazione = 24 h (soluzione finale di colore molto scuro). Dopo stratificazione (tempo = 3 d): soluzione finale scura, precipitato scuro oleoso.

IR (stato solido): $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3257\text{br-w}, 3061\text{w-m}, 2967\text{w-m}, 2879\text{w-m}, 2189\text{w}, 1657\text{w-m}, 1575\text{m}, 1555\text{m}, 1489\text{m}, 1446\text{m}, 1383\text{m}, 1259\text{m-s}, 1227\text{m-s}, 1178\text{m-s}, 1090\text{s}, 1071\text{s}, 1027\text{s}, 998\text{s}, 935\text{m-s}, 874\text{m-s}, 847\text{m-s}, 800\text{s}, 759\text{s}$.

4.2.6 reazione di 1 con $\text{Me}_2\text{C}(\text{OMe})_2$.

a) TiF_4 (115 mg, 0,93 mmol) + $\text{Me}_2\text{C}(\text{OMe})_2$ (0,93 mmol). Graduale viraggio della soluzione: giallo → arancio → arancio/marrone → marrone → rosso/marrone → marrone scuro molto opaco dopo 24 h. Dopo stratificazione (tempo = 4 d): soluzione finale marrone scuro, nessun precipitato.

b) TiF_4 (154 mg, 1,25 mmol) + $\text{Me}_2\text{C}(\text{OMe})_2$ (~6 mmol). Tempo di reazione = 24 h (soluzione marrone scuro molto opaca). Dopo stratificazione senza previa filtrazione (tempo = 3 d): soluzione incolore, precipitato oleoso di colore marrone scuro.

4.2.7 reazione di 1 con $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$.

TiF_4 (176 mg, 1,43 mmol) + $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$ (1,43 mmol). Tempo di reazione = 24 h. Viraggio immediato della soluzione all'arancio. Soluzione finale marrone scuro. Dopo stratificazione (tempo = 4 d): soluzione finale molto scura, nessun precipitato.

4.2.8 reazione di 1 con $\text{N}_2\text{CHCOOEt}$.

TiF₄ (111 mg, 0,90 mmol) + N₂CHCOOEt (0,90 mmol). Tempo di reazione = 8 d (soluzione finale arancio). Dopo stratificazione (tempo = 3 d): soluzione finale gialla, precipitato rosso oleoso.

4.2.9. reazione di 1 con $\overline{\text{CH}_2\text{OCHEt}}$.

a) TiF₄ (138 mg, 1,12 mmol) + 1,2-epossibutano (1,12 mmol). Tempo di reazione = 24 h (soluzione finale marrone). Dopo stratificazione (tempo = 4 d): soluzione finale marrone, nessun precipitato.

b) TiF₄ (~100 mg, ~0,8 mmol) + 1,2-epossibutano (4 mmol). Tempo di reazione = 24 h (soluzione finale bianca opaca). Dopo stratificazione (tempo = 3 d): soluzione finale incolore, nessun precipitato.

4.2.10. Reazione di 2 con 1,3-diossolano.

TiF₄(NCMe)₂ (127 mg, 0,61 mmol) + 1,3-dioxolane (1,22 mmol). Tempo di reazione = 24 h (soluzione finale bianca molto opaca). Dopo stratificazione (tempo = 3 d): soluzione finale incolore, precipitato rosa oleoso.

4.2.11. Reazione di 2 con CH₂(OEt)₂.

a) TiF₄(NCMe)₂ (138 mg, 0,67 mmol) + CH₂(OEt)₂ (0,67 mmol). Tempo di reazione = 24 h (soluzione finale arancio-rosa, abbondante precipitato dello stesso colore). Il risultato visivo è identico a quello ottenuto utilizzando un eccesso di CH₂(OEt)₂ (vedi punto b). Non si procede ad alcun tentativo di cristallizzazione.

b) TiF₄(NCMe)₂ (152 mg, 0,75 mmol) + CH₂(OEt)₂ (~4 mmol). Tempo di reazione = 24 h (soluzione finale arancio-rosa). Dopo stratificazione (tempo = 3 d): soluzione finale arancio chiaro, precipitato rosa oleoso.

4.2.12 Reazione di 2 con CH₂(O)CH-Et

TiF₄(NCMe)₂ (150 mg, 0,73 mmol) + CH₂(O)CHEt (1,46 mmol). Tempo di reazione = 24 h (soluzione finale giallo-rosa). Dopo stratificazione (tempo = 2 d): soluzione incolore, precipitato oleoso rosa chiaro.

5. BIBLIOGRAFIA

- ¹C. A. McAuliffe, D. S. Barratt, in *Comprehensive Coordination Chemistry*, G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty, (Ed.), Pergamon, Oxford 1987, 3, 323.
- ²S. B. Smith, and D. W. Stephan, in *Comprehensive Coordination Chemistry II*, J. A. McCleverty, T. J. Meyer, (Ed.), Elsevier, Oxford 2004, 4, 33.
- ³Hans G. Völz *et al.* "Pigments, Inorganic" in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- ⁴F. N. Tebbe, G. W. Parshall, G. S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 3611–3613 (1978)
- ⁵Takahashi, T. "Titanium(IV) Chloride-Triethylaluminum": *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*. John Wiley, 2001.
- ⁶Teruaki Mukaiyama; Kazuo Banno, and Koichi Narasaka (1974), *Journal of the American Chemical Society* **96** (24): 7503–7509.
- ⁷Ian C. Richards "Titanium(IV) Chloride–Zinc" in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, John Wiley, London, 2001
- ⁸H. Bialowons, M. Mueller and B. G. Mueller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **621**, 1227-31 (1995).
- ⁹J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry: principles, structures, reactivity*, Piccin-Nuova Libraria (1999)
- ¹⁰N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Butterworth Heinemann, II edizione (1997).
- ¹¹Pearson, Ralph G, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3533–3539 (1963).
- ¹²M. Jura, W. Levason, E. Petts, G. Reid, M. Webster, W. Zhang, *Dalton Trans.*, **39**, 10264-10271 (2010)
- ¹³D. s. Dyer, R.O.Ragsdale, *Inorganic Chemistry*, **6**, 8-11 (1966)
- ¹⁴E.Turin, R.M.Nielson, A.E.Merbach, *Inorganica Chimica Acta*, **134**, 67-78 (1987)
- ¹⁵E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1082 (1960).
- ¹⁶R. O. Ragsdale, B. B. Stewart, *Inorg. Chem.*, **2**, 1002-1004 (1963)
- ¹⁷E.G. Il'in, G.B. Nikiforov and G.G. Aleksandrov, *Dokl. Chem.*, **396**, 111 (2004).
- ¹⁸E.G. Il'in, G.B. Nikiforov, G.G. Aleksandrov, V.S. Sergienko, Yu.A. Buslaev, *Dokl. Chem.*, **367**, 772 (1999).
- ¹⁹(a) A. Beste, O. Kramer, A. Gerhard, G. Frenking, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2037–2045 (1999);
(b) F.E. Dickson, E.W. Gowling, F.F. Bentley, *Inorg. Chem.*, **6**, 1099–1101 (1967);
(c) E. Turin, R.M. Nielson, A.E. Merbach, *Inorg. Chim. Acta*, **134**, 67–78 (1987).
- ²⁰J. Pauli, W. Storek, L. Riesel, *Z. Chem.*, **28**, 226–227 (1988).
- ²¹G.B. Nikiforov *et al.*, *J. Fluor. Chem.*, **127**, 1398-1404 (2006).
- ²²A. Steigel, S. Brownstein, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 145–148 (1976).
- ²³G.B. Nikiforov, S.G. Sakharov, E.G. Il'in, Yu.A. Buslaev, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **46**, 1045-1054, 1164-1173 (2001)
- ²⁴P. Sobota, J. Utko, T. Lis, *J. Organomet. Chem.*, **393**, 349-358 (1990).
- ²⁵(a) T. W. Greene, P. G. M. Wuts, *Protecting Groups in Organic Synthesis*, J. Wiley, III Edizione (1999)
(b) R.C. Larock, *Comprehensive Organic Transformations*, Wiley-VCH, II edizione (1999)
(c) M. B. Smith, J. March, *March's Advanced Organic Chemistry*, J. Wiley, V edizione (2001)
- ²⁶G. Balme, J. Goré, *J. Org. Chem.*, **48**, 3336-3338 (1983)
- ²⁷F. Marchetti, G. Pampaloni, S. Zacchini, *Dalton Trans.*, 8096-8106 (2009).
- ²⁸S. Dolci, F. Marchetti, G. Pampaloni, S. Zacchini, *Dalton. Trans.*, **39**, 5367-5376 (2010)
- ²⁹M.M.P. Mastagli, M. de Nanteuil, *C.R. Acad. Sc. Paris*, t. 268 (1969)
- ³⁰F. Marchetti, G. Pampaloni, *Inorg. Chim. Acta*, **363**, 3670-3673 (2010)
- ³¹F. Marchetti, G. Pampaloni, S. Zacchini, *Polyhedron*, **28**, 1235-1240 (2009).
- ³²Marchetti, F.; Pampaloni, G.; Zacchini, S., *J. Fluor. Chem.*, **131**, 21-28 (2010).
- ³³Marchetti, F.; Pampaloni, G.; Zacchini, S., *Dalton Trans.*, 6759-6772 (2009).
- ³⁴K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, *Organic Chemistry*, Zanichelli, III edizione (2005)